

DIALOG(R) File 351:Derwent
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009538661

WPI Acc No: 1993-232204/ 199329

XRAM Acc No: C93-103277

**Barium titanate single crystal prepn. - by joining monocrystalline seed
of barium titanate with polycrystalline barium titanate and growing
single crystal in solid phase reaction heating**

Patent Assignee: NGK INSULATORS LTD (NIGA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5155697	A	19930622	JP 91321773	A	19911205	199329 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91321773 A 19911205

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5155697	A		4	C30B-029/32	

Abstract (Basic): JP 5155697 A

A monocrystalline seed of Ba titanate is joined with polycrystalline Ba titanate and a single crystal is grown in a solid phase reaction by heating, using powder of Ba titanate obtd. by a hydrothermal reaction as the starting material for monocrystallisation.

ADVANTAGE - A large single crystal of Ba titanate with good characteristics can be obtd. without the use of Tc crucible. The specified starting material can be monocrystallised almost 100% and gives rise to a calcined density 99% of the theoretical.

In an example, a one litre portion of aq. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ soln. (120 g/l) was stirred and 117 g of Na_2O_7 was added. By further addn. of 10N NaOH, ppt. were formed. The product was sepd. by filtration. The prod. was then dispersed in 2 l of water dissolving 122 g of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to form a slurry, which was reacted at 150 deg.C for 10 hours in nitrogen gas atmos. The reaction product was filtered, rinsed, dried and finally calcined at 1,230 deg.C for six hours, then at 1,280 deg.C for another six hours.

Dwg.0/0

Title Terms: BARIUM; TITANATE; SINGLE; CRYSTAL; PREPARATION; JOIN;
MONOCRYSTAL; SEED; BARIUM; TITANATE; POLYCRYSTALLINE; BARIUM; TITANATE;
GROW; SINGLE; CRYSTAL; SOLID; PHASE; REACT; HEAT

Derwent Class: J04; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/32

International Patent Class (Additional): C30B-001/10; C30B-007/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): J04-A04; L02-A09

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-155697

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/32	C	7821-4G		
1/10		9151-4G		
7/10		9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-321773	(71)出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22)出願日	平成3年(1991)12月5日	(72)発明者	浅井 恵美 愛知県名古屋市南区豊田二丁目4番8号
		(72)発明者	今枝 美能留 愛知県名古屋市瑞穂区岳見町1丁目34番地 (日本ガイシ岳見寮)
		(74)代理人	弁理士 長谷 照一

(54)【発明の名称】 チタン酸バリウムの単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】大きくて良好な特性のチタン酸バリウムの単結晶を工業的に有利に製造すること。

【構成】チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末として水熱反応法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末として水熱反応法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用することを特徴とするチタン酸バリウムの単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチタン酸バリウムの単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタン酸バリウムの単結晶は光通信、情報処理に使用される非線形光学結晶体であり、高解像度画像処理、実時間ホログラム、レーザ共振器等に応用できる位相共役波発生媒体としての用途に期待できる材料である。ところで、チタン酸バリウムの単結晶として有効な正方晶のチタン酸バリウムにおいては、相図が示すように溶液から直接単結晶化して得ることができないため、従来 KF 、 $BaCl_2$ を融剤としたフラックス法、 TiO_2 リッチの融液を利用したトップシーデッドソリューショングロース法(TSSG法)によってチタン酸バリウムの単結晶を育成しているのが実状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記した従来のチタン酸バリウムの単結晶の製造方法において、フラックス法を採用する場合にはチタン酸バリウムの単結晶はバタフライ型といわれる小さい単結晶しか得ることができないという問題がある。また、上記したTSSG法を採用する場合には $1,450^{\circ}C$ 以上という高温を必要とし、また白金坩堝を使用するため製造コストが高いとともに、単結晶の育成中での不純物の混入が避けられない。また、当該製造方法においては、原料のロスが多いこと、大きな単結晶が得られないこと、単結晶の育成に時間がかかること等の問題をも含んでいる。従って、本発明の目的は、これらの問題に対処することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱し、前記多結晶から固相反応により単結晶を育成するチタン酸バリウムの単結晶の製造方法であり、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末として水熱反応法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用することを特徴とするものである。

【0005】本発明で採用する多結晶用粉末は水熱反応法にて生成されたもので、通常の成形および焼成を行って多結晶として使用される。上記した水熱反応法とは含水酸化チタンとバリウム塩との反応を $100^{\circ}C$ 以上の水熱条件下で行って結晶化させる方法であり、含水酸化チ

タンとバリウム塩を水に分散してスラリーを調整した後密閉し、温度 $100\sim 300^{\circ}C$ 、 $pH>7$ の条件下数10分～数10時間反応させる。反応終了後反応系を冷却し、沈澱物を濾過、水洗、乾燥する。これにより、チタン酸バリウムの粉末が得られる。

【0006】チタン酸バリウムの多結晶と単結晶との接合に際しては、互いの接合面をダイヤモンド砥石等により好ましくは平滑度 $R_{max}-0.2\mu m$ 以下に研磨して、以下に示す方法、すなわち

10 (1)両結晶の研磨面を何等の処理を施すことなくそのまま接合する

(2)結晶を構成する金属元素を含む有機酸または無機酸の塩水溶液を両研磨面に介在させ、両研磨面を接触させて低温加熱して互いに焼き付けて接合する

(3)結晶を一部溶解するような溶液を両研磨面に介在させ、上記したように焼き付けて接合する等の接合方法を採用する。

【0007】

【発明の作用・効果】本発明の製造方法においては、チタン酸バリウムの多結晶を構成する微結晶粒子と種結晶である単結晶とが互いに接合する界面において固相反応を発生させ、これにより単結晶が多結晶の微結晶粒子を漸次合体して大きく成長することにより大きな単結晶が育成される。この結果、良好な特性の大きなチタン酸バリウムの単結晶が製造される。また、本発明の製造方法を採用すれば、チタン酸バリウムの大きくて良好な特性の単結晶が得られるとともに、白金坩堝を使用することなく通常の電気炉を使用して単結晶を製造することが可能であるため、一度に多数個の単結晶が製造できることとあいまって製造コストが低減されとともに、単結晶の育成中での不純物の混入がなくて均質の単結晶を得ることができる。また、当該製造方法においては、原料のロスが少なく、かつ単結晶の育成にさほど時間がかからない。

【0008】ところで、本発明の製造方法においては、前記多結晶を形成するための多結晶用粉末として水熱反応法により生成されたチタン酸バリウムの粉末を採用している。水熱反応法は含水酸化チタンとバリウム塩との反応を $100^{\circ}C$ 以上の水熱条件下で行って結晶化させる方法であり、多結晶用粉末の生成に仮焼工程、粉碎工程が不要なため、大きさや形状が制御された焼結性の良好な粉末が得られる。得られた多結晶用粉末を用いて成形した多結晶を使用した場合には、ほぼ100%単結晶化させることが可能であり、かつ単結晶の焼成密度は理論密度の99%程度となる。これに対して、蔭酸塩法、粉末混合法にて生成した多結晶用粉末を採用した場合にはほぼ100%単結晶化させることができるが、焼結性の良好な大きさおよび形状に制御された多結晶用粉末を得ることは難しく、再現性の面で問題があるとともに、得られた単結晶の焼成密度も96%程度のものである。

【0009】

【実施例】

(実施例)

含水酸化チタンの調製

硫酸チタニル水溶液 ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, 120g/l) の1 l を攪拌しつつ同水溶液に過酸化ナトリウム (Na_2O_2) 117g を添加する。添加終了後10Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して沈澱物を生成するとともに、得られた生成物を濾過および水洗して含水酸化チタンを得る。

【0010】水熱反応

上記した生成物と122gの $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを水2 l に分散してスラリーを形成し、このスラリーを反応容器に密閉して窒素ガス置換して150℃で10時間反応させる。反応終了後冷却し、濾過、水洗、乾燥を行って粉末を得る。この粉末を成形して成形物を得、これを酸素雰囲気中1,230℃で6時間焼成して焼成体を得た。得られた焼成体を酸素雰囲気中1,280℃で6時間焼成して多結晶を得、これを大きさ5mm×5mm×5mm角に切断して多結晶の試料とする。

【0011】単結晶の育成

種単結晶としてフлакクス法にて調製したチタン酸バリウムの単結晶 (5mm×5mm×0.3mm) を採用し、多結晶の試料と種結晶の互いの接合面をダイヤモンド砥石用いて錫盤で平滑度 $R_{\text{max}}=0.05\mu\text{m}$ となるように研磨するとともに接合面に希硝酸を塗布し、これら両結晶を重ね合わせて互いに接合する。得られた接合体を電気炉中の酸素雰囲気中で1,370℃で10時間熱処理し、多結晶を単結晶化する。得られた単結晶は全て透明であってほぼ100%単結晶化しており、かつ焼成密度は99%であった。この結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1*

*に示す。

【0012】(比較例1) TiCl_4 と BaCl_2 を BaTiO_3 組成となるように秤量して水に溶解して混合水溶液とし、これに沈澱剤である稀酸水溶液を接触させて沈澱物を生成させ、この沈澱物を分離して乾燥後1,000℃で3時間仮焼し、粉碎、成形後1,280℃で焼成した。この焼成体を実施例と同様の大きさに切断して多結晶の試料とし、実施例と同様の種結晶を使用し、かつ同一条件で加熱処理して単結晶の育成を行った。得られた結晶は全て透明であって、ほぼ100%が単結晶化していた。但し、単結晶の焼成密度は96%であった。この結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1に示す。

【0013】(比較例2) 原料として BaO と TiO_2 を使用してTSSG法による融液の引き上げによりチタン酸バリウムの単結晶の製造を行った。 BaO と TiO_2 を35mol%と65mol%組成となるように280g秤量するとともに白金坩堝に充填して引き上げ装置にセットし、約1,470℃に加熱して溶融し均一な融液とした。その後この融液を1,400℃に降温し、白金ホルダーに取り付けられた種となる BaTiO_3 単結晶を溶液に接触させ、60rpmで回転しつつ0.5℃/hrで温度降下させ、かつ0.1mm/hrの速度で種結晶を引き上げた。約140時間、溶融温度である1,332℃付近で単結晶を完全に引き上げ、その後50℃/hrで冷却した。得られた単結晶は約25gで、直径35mm、長さ10mmの大きさにすぎなかつた。但し、単結晶の焼成密度は99%以上であった。この結果を単結晶のその他の特性、製造上の特徴とともに表1に示す。

【0014】

【表1】

単結晶の育成法	製造上の特徴	特性		
		大きさ	品質	密度%
(実施例) 固相反応法 水熱反応法にて生成した多結晶用粉末を採用	原料ロス30% 加熱温度1,400℃以下 でよい 250コ/週・装置	5mm × 5mm × 5mm	均質	99
(比較例1) 固相反応法 稀酸塩法にて生成した多結晶用粉末を採用	原料ロス30% 加熱温度1,400℃以下 でよい 250コ/週・装置	5mm × 5mm × 5mm	均質	98
(比較例2) TSSG法	原料ロス90% 成長速度0.1mm/h 加熱温度1,450℃以上 必要、白金坩堝必要 1コ/週・装置	径35mm × 10mm	白金不純物混入 組成偏析	99以上

【0015】(考察) チタン酸バリウムの単結晶を製造するには、チタン酸バリウムの多結晶にチタン酸バリウムの単結晶を種結晶として接合して加熱して多結晶から固相反応により単結晶を育成する固相反応法が生産性、製造コスト等の点で優れており、工業的手段としては固※50

※相反応法を採用することが有利である。また、単結晶の特性についても、単結晶の焼成密度の点で固相反応法は他の方法に比較して若干劣るが、固相反応法においても本発明のごとく多結晶用粉末として水熱反応法により生成されたチタン酸バリウムの多結晶用粉末を採用した場

(4)

特開平5-155697

5

6

合には、単結晶の焼成密度の点でも何等遜色のない単結晶が得られる。